〔3〕 Heller S R, George W A. EPI / NIH mass spectral data base, Vol. 1—2, sup. 1, USGPO, Washington, 1980.

〔4〕 Yukawa Y. Spectral altlas of terpenes and the related compounds. Inc. Tokyo, Hirokawa publishing company, 1973.

〔5〕 钮竹安编译,屠伯范校订. 香料手册. 北京: 轻工业出版社, 1958.10: 39.

* * * * * * * * * *

云 南 植 物 研 究 1994; **16** (4): 434—436

Acta Botanica Yunnanica

臭灵丹中的黄酮醇成分

李顺林 丁靖垲

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究室验室, 昆明 650204)

THE FLAVONOLS FROM LAGGERA PTERODONTA

LI Shun-Lin, DING Jing-Kai

(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences,* Kunming 650204)

关键词 四棱峰属, 臭灵丹, 黄酮醇

Key words *Laggera, L. pterodonta,* Flavonols

臭灵丹[*Laggera pterodonta*(DC.) Benth]系菊科、四棱峰属植物, 在云南民间作为抗菌消炎的良药, 被广泛用于治疗感冒、咽喉炎、支气管炎、疟疾等。药理活性证明具有抗肿瘤活性[1]。为寻找其活性成分, 我们对该植物的化学成分进行了研究。从云南芒市产臭灵丹中分离和鉴定了4个黄酮醇化合物, 经各种光谱数据及化学方法确定, 依次为化合物喷杜素(pendultin)(1), 5-羟基-3,4′,6,7-四甲氧基-黄酮(5-hydroxy-3,4′,6,7-tetramethoxyflavone)(2), 金腰素乙(chrysosptertin B)(3)和洋艾素(artemitin)。这4个化合物均系首次从该植物中得到。

化合物(1) 黄色针状结晶(丙酮), mp 214—216℃; 质谱(m / e): 344(M^+); 红外光谱(IR) 1645—1175 cm^{-1} 处的几个强而宽的吸收峰表现为特征的黄酮类化合物。^{1}H NMR 上 δ8.19 和 7.29 ppm 两组二重峰(J=7.2Hz)表明其 B 环上为 4′位单取代, 质谱(MS) m / e=121 的特征碎片离子峰表明 4′位为 OH 取代。^{13}CNMRδ91.38ppm 表明 8 位未被含氧基团取代, 其余和一个 OH 和三个 OCH_3 应分别在 3, 5, 6, 7 四个位置。紫外光谱的 I 带(λmax 341 nm) 加入甲醇钠后红移了 50nm, 加入醋酸钠后也红移了 50 nm, 但强度降低。这与文献报道的化合物 penduletin 的紫外和紫外反应光谱完全一致[2], 且熔点也一致。因此确定化合物(1)为 penduletin。结构为 4′-5-二羟基-3,6,7-三甲氧基黄酮。

化合物(2) 黄色细针状结晶(甲醇), mp 173—174℃; 质谱(m / e): 358(M^+); (2) 的^{1}H NMR 和^{13}C NMR 和(1)非常相似, 发现仅是一个 OH 换成了 OCH_3, 质谱(MS) m / e=135 的碎片峰表明是 4′位和 OH

1993-11-20 收稿, 1994-01-15 修回

被 OCH_3 取代。因此，化合物(2)被鉴定为 5-hydroxy-3,4′,6,7-tetramethoxyflavone。文献报道的紫外光谱和紫外反应光谱数据 [2] 也证明了这一结论。

化合物 (3) 黄色棒状结晶(甲醇), mp 182—183℃; 质谱(m / e): 374(M^+); 比较(3)和(1)的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR。显示 B 环上为 3′4′二取代; 质谱(MS) m / e = 151 的特征碎片峰表明两个取代基分别为 OH 和 OCH_3。紫外光谱的 I 带(λmax 350 nm)加入甲醇钠后红移了 57nm, 表明其 4′位为 OH 取代, 3 位为 OCH_3 取代。因此, 化合物(3)被鉴定为金腰带素 B(chrysosplenetin B), 其结构为 4′,5-二羟基-3,3′6,7-四甲氧基-黄酮。

化合物(4) 黄色针状结晶(甲醇), mp 258—260℃; 质谱(m / e): 388(M^+); (4)的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 与(3)比较。对照发现仅多出一甲氧基; 质谱(MS) m / e = 165 的碎征峰表明 B 环上为两个甲氧基取代。紫外光谱及紫外反应光谱与文献 [2] 对照, 基本一致。确定化合物(4)为洋艾素(artemitin), 其结构为 5-羟基-3,3′,4′,6,7-五甲氧基-黄酮。

Compounds	R_1	R_2
(1)	H	OH
(2)	H	OCH_3
(3)	OCH_3	OH
(4)	OCH_3	OCH_3

实验部分

熔点用显微熔点仪测定, 温度未校正。IR 用 Perkin-Elemer577 分光光度计测定, 溴化钾压片。NMR 用 Bruker AM-400 型核磁共振仪测定, TMS 为内标。MS 用 Finnigan-4510 型质谱仪测定, EI, 70eV。从云南芒市产臭灵丹地上部分干叶 5.9kg, 用甲醇回流提取, 回收甲醇, 得抽提物 550g, 浸膏溶于水, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 从乙酸乙酯部分经硅胶柱反复柱层析, 重结晶, 得化合物 (1)、(2)、(3) 和 (4)。

化合物 (1) (penduletin) 黄色针状结晶(丙酮), mp 214—216℃; 分子式: $C_{18}H_{16}O_7$; MS (m / e): 344(M^+, 100), 329(58), 301(20), 286(15), 181(14), 153(20), 134(24), 121(37), 69(35)。UV_{max}^{MeOH}(nm): 341(ε22800), 272(ε17600), 232(ε15400), 211(ε27800); $IR\nu_{max}^{KBr}$: 3150, 2936, 1640, 1590, 1561, 1542, 1471, 1432, 1350, 1280, 1225, 1175, 1062, 848。^1H NMR (C_5D_5N)δ: 8.19(2H, d, J = 7.20Hz, 2′, 6′-H), 7.20(2H, d, J = 7.20Hz, 3′, 5′-H), 6.75(1H, s, 8-H), 4.01(3H, s, OCH_3), 3.98(3H, s, OCH_3), 3.90(3H, s, OCH_3)。元素分析: C%: 62.55; H%: 4.75。计算值: C%: 62.79; H%: 4.96。^{13}C NMR 数据见表 1。

化合物(2)(5-hydroxy-3,4′,6,7-tetramethoxyflavone) 黄色细针状结晶(甲醇), mp 173—174℃; 分子式: $C_{19}H_{18}O_7$; MS (m / e): 358(M^+, 100), 343(50), 315(10), 181(8), 165(20), 150(18), 148(17), 135(28), 119(10), 77(15), 69(25)。UV_{max}^{MeOH}(nm): 335.5(ε29878), 272.5(ε19784), 212.5(ε29878); $IR\nu_{max}^{KBr}$: 3060, 1657, 1602, 1583, 1558, 1499, 1458, 1357, 1298, 1276, 1175, 1063, 858。^1H NMR (C_5D_5N)δ: 8.18(2H, d, J = 7.24Hz, 2′,

6′-H), 7.14(2H, d, J=7.24Hz, 3′, 5′-H), 6.75(1H, s, 8-H), 4.01(3H, s, OCH_3), 3.98(3H, s, OCH_3), 3.89(3H, s, OCH_3), 3.71(3H, s, OCH_3)。^{13}C NMR 数据见表 1。

化合物 (3)(chrysosptertin B) 黄色棒状结晶(甲醇), mp 182—183℃;分子式: $C_{19}H_{18}O_8$; MS (m/e): 374(M^+, 100), 359(68), 341(12), 331(12), 173(13), 164(15), 151(17), 135(11), 85(25)。UV_{max}^{MeOH}(nm): 350(ε22745), 271(ε16677), 257(ε18356), 236(ε15456), 209.5(ε35110)。$IR\nu_{max}^{KBr}$: 3336, 2936, 1650, 1583, 1555, 1508, 1488, 1450, 1350, 1270, 1215, 1175, 1120, 1026, 806。^{1}H NMR (C_5D_5N)δ: 7.96(1H, d, J=1.48Hz, 2′-H), 7.89(1H, dd, J=1.48, 8.56Hz, 6′-H), 7.30(1H, d, J=8.56Hz, 5′-H),), 7.14(1H, d, J=7.24Hz, 3′-H), 6.79(1H, s, 8-H), 4.03(6H, s, $OCH_3\times 2$), 3.89(6H, s, $OCH_3\times 2$)。元素分析: C%: 60.71; H%: 4.92。计算值: C%: 60.96; H%: 4.85。^{13}C NMR 数据见表 1。

表 1 臭灵丹四醇(2)和臭灵丹三醇乙(1)的^{13}C NMR 化学位移值

Table 1 ^{13}C NMR shifts of compound (1)、(2)、(3) and (4)(In C_5D_5N)

C	(1)	(2)	(3)	(4)
2	153.32	153.32	152.70	152.68
3	138.90	139.00	138.89	139.17
4	179.30	179.34	179.34	179.34
5	159.43	159.53	156.71	156.17
6	133.00	133.00	133.00	132.99
7	161.91	162.27	159.90	159.56
8	91.38	91.43	91.51	91.50
9	152.63	152.66	151.74	152.51
10	106.93	106.99	106.99	106.97
1′	121.70	123.30	121.91	123.43
2′	131.00	130.65	112.94	112.63
3′	116.59	114.61	148.67	149.75
4′	156.72	156.14	153.37	153.28
5′	116.59	114.61	116.84	112.08
6′	131.00	130.65	123.50	122.08
OMe	56.46	56.51	56.52	56.51
	59.99	55.53	56.20	56.00
	60.60	60.63	60.68	60.68
		60.08	60.09	56.13
				60.14

化合物 (4)(artemitin) 黄色针状结晶(甲醇), mp 258—260℃;分子式: $C_{20}H_{20}O_8$; MS (m/e): 388(M^+, 100), 373(54), 355(12), 345(15), 327(10), 178(15), 165(30), 149(18), 119(10), 69(28)。UV_{max}^{MeOH}(nm): 346.5(ε22264), 272(ε17368), 255.5(ε18876), 236.5(ε16413), 210.5(ε34366); $IR\nu_{max}^{KBr}$: 3125, 2940, 1660, 1580, 1550, 1502, 1465, 1407, 1322, 1298, 1239, 1152, 1065, 834。^{1}H NMR (C_5D_5N)δ: 7.88(1H, dd, J=2.04, 8.44Hz, 6′-H), 7.86(1H, d, J=2.04Hz, 2′-H), 7.14(1H, d, J=7.24Hz, 3′-H),), 7.10(1H, d, J=8.44Hz, 5′-H), 6.79(1H, s, 8-H), 4.01(3H, s, OCH_3), 3.88(6H, s, $OCH_3\times 2$), 3.87(3H, s, OCH_3)。元素分析: C%: 62.55; H%: 4.75。^{13}C NMR 数据见表 1。

参 考 文 献

〔1〕江苏新医学院编. 中药大辞典(下册). 上海: 上海科学出版社, 1985. 3882.

〔2〕Mabry T J, Markhum K R, Thomas M B. The systematic identification of flavonoids. Berlin: Springer-Verlag, 1970.